

界面攪乱に関する基礎的研究

著者	今石 宣之
号	547
発行年	1981
URL	http://hdl.handle.net/10097/11496

氏 名	いま いし のぶ ゆき 今 石 宣 之
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 56 年 4 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 44 年 3 月 広島大学大学院工学研究科 化学工学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	界面攪乱に関する基礎的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 藤 縄 勝 彦 東北大学教授 只 木 楨 力 東北大学教授 斎 藤 正 三 郎 東北大学教授 鈴 木 睦

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

二流体相間の界面は、外力によって変形し得るのみならず、界面上に局所的な非平衡状態が発生した場合には、外力が加わらなくとも自発的な運動を行い得る性質を持っている。このような界面の特性は二流体相間の移動操作を行う装置内での分散特性、流動特性、物質移動特性に対して影響を及ぼすことはもちろん、しばしば特異な現象を引き起こす。なかでも、“界面攪乱”と呼ばれる界面近傍に発生する対流現象は物質移動速度を著しく増大させる効果を持つ点から注目される。しかし、界面攪乱はこれまで工学的見地からの研究はほとんどなされていない。実際に、界面攪乱の示す物質移動促進効果を利用しようとしたり、あるいは逆に発生を防止しようとするためには界面攪乱の発生機構、発生条件および発生に伴う物質移動促進効果の程度などを明らかにしておく必要がある。本研究では、界面攪乱という複雑な現象を解明することを目的として、実験、理論両面からの検討を行った。

第 2 章 界面攪乱現象に関する既往の研究

本章においては、界面攪乱現象に関する既往の研究の紹介を行い、問題を指摘すると共に本研究の位置づけを行った。

第3章 水平二液層の安定性に関する研究

本章においては、主に液々抽出時の界面攪乱の発生機構の解明と発生条件の定量化を目的として、水平二液層の安定性に関する理論解析とその実験的検証を行った。

3・1 水平二液層の安定性に関する理論的考察

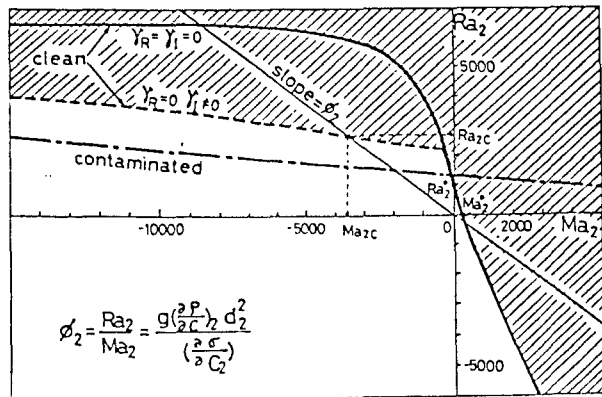
上下を固体板ではさまれた無限に広い水平な二液相間に物質移動が生じている時に液層内で対流が発生する条件を線型安定理論により求めた。対流の駆動原因として、Marangoni 効果と Rayleigh 効果を考慮した。解析の結果、二液層内での対流発生条件は、両相での物性比 (μ , D , ν , $\partial\rho/\partial C$ など)、溶解度 m 、液深比 ($\tau = d_1/d_2$) および界面汚染物質の界面粘弾性の大きさを表わす無次元数 $Nvis = \mu_s/d_2\mu_2$, $Nel = -d_2\Gamma(\partial\sigma/\partial\Gamma)/\mu_2D_2$ が与えられれば、Marangoni 数 ($Ma_j = (\partial\sigma/\partial C_j)(\partial C^0/\partial Z)_j d_j^2/\mu_j D_j$) と Rayleigh 数 ($Ra_j = g(\partial\rho/\partial C)_j(\partial C^0/\partial Z)_j d_j^4/\mu_j D_j$) をそれぞれ座標軸とする Stability diagram 上に表現されることを示した。(σ : 界面張力, C : 濃度, μ : 粘度, ν : 動粘度, D : 拡散係数, ρ : 密度, μ_s : 界面粘度, Γ : 界面汚染物質の界面吸着量, d : 液深, 添字 $j = 1, 2$ はそれぞれ上, 下相を示す。)

具体的計算例として、水—ベンゼン相間を酢酸が移動する時の対流発生条件を求め図1のような Stability diagram を得た。この結果は、実験的に知られている界面攪乱の発生状態をよく表わしており、Rayleigh 効果を考慮することで既往の理論の不備を解決できることを示した。

さらに、実際に発生する激しい攪乱現象と oscillatory instability とが対応する可能性を指摘し、線型安定理論の有用性を示した。この他にも液深比の効果や界面汚染の影響についても検討した。

3・2 水平二液層の安定性に関する実験的検討

水—ベンゼン系および四塩化炭素—水系の水平二液層内での熱移動に伴う自然対流発生条件を実験的に求めた。実験結果と、3・1の理論にもとづく計算値とを比較した。界面が清浄な場合およびポリエチレングリコール (PEG 1500) で汚染した場合ともに、実験と理論の結果はよく一致し、3・1での解析が妥当であることを確認した。



$Nvis=1.0$ $Nel=1000$ for contaminated case

斜線部：不安定領域

第2象限：ベンゼン層から水層

第4象限：水層からベンゼン層

図1 水—ベンゼン相間を酢酸が移動する時の対流発生条件を示す Stability diagram

第4章 気液系界面攪乱に関する研究

本章においては、界面活性な溶質が液相から気相へ放散する時に生じる界面攪乱現象の発生条件や発生に伴う物質移動促進効果の定量化を目的とした。

4・1 液柱塔および濡壁塔内で生じる界面攪乱

気液系界面攪乱はMarangoni効果に起因する非常に短時間内に発生する現象であるが、これまで詳細は知られていない。そこで、気液並流式の液柱塔および濡壁塔を用いて気液接触時間2～200 m sec内での液側物質移動係数 k_L の測定を行った。 k_L の測定には酸素をトレーサとした。実験にはメタノール、アセトン等6種類の界面活性溶質の水溶液を用いた。界面攪乱による物質移動促進効果を表わす攪乱係数 $R = k_L / k_L^0$ とMarangoni数との間に次の相関式が成り立つことを明らかにした。

$$R = (Ma / Mac)^n, \quad n = 0.4 \pm 0.1$$

また、臨界Marangoni数 Mac の推算法を示した。ただし、 k_L^0 は界面攪乱がない場合の k_L の値である。

4・2 気液系界面攪乱のシミュレーション

基礎現象論方程式の差分近似による数値解析を行いシミュレーションを試みた。最初完全静止状態にある一様厚さの液層から界面活性溶質が放散する非定常場内での濃度、流れ関数および k_L の経時変化を計算した。対流の駆動力としてはMarangoni効果のみを考慮した。横方向の拡がりや液深の2倍にとり、乱れの初期値として平均値0、分散 5×10^{-3} の正規乱数を用いた濃度ゆらぎを加えて計算した。その結果、 k_L の気液接触時間依存性については4・1での実験結果をほぼ定量的に表現でき、液層内の濃度や流速分布に対する情報が得られた。

4・3 界面活性な溶質の吸収放散過程が乱流自由表面での液側物質移動係数に及ぼす影響

本節では、攪拌槽自由表面を通してメタノールあるいはアセトンを吸収放散させ、酸素トレーサ法により k_L を測定した。その結果、界面活性溶質が放散する場合には層流場におけると同様、 k_L は増大するが、吸収される時には逆に減少することを見出した。その原因は、界面に到来した乱流渦による表面更新作用と、Marangoni効果との相互作用にあることを示した。

第5章 反応吸収時の界面攪乱に関する研究

本章では、これまで多くの研究者によってその存在が示唆されているが、その実体や発生機構などについてはほとんど知られていなかった反応吸収時の界面攪乱の実体と発生機構の解明、発生条件や発生に伴う吸収速度促進効果の定量化を目的とした。

5・1 反応吸収時の界面攪乱の光学的観察

炭酸ガスを吸収しつつあるモノエタノールアミン(MEA)水溶液の流下液膜の状態を、シュリーレン光学系を用いて観察した。清浄なMEA水溶液による炭酸ガス吸収時には、流れ方向に

延びたしま状のシュリーレン像が多数発生する。周囲のガスを N_2 にしたり、吸収液に界面活性剤を添加するとこれらの像は消滅する。

これらのしま状パターンとして出現するロールセル群が反応吸収時の界面攪乱の実体であり、その発生原因はMarangoni効果であることを確めた。

5・2 反応吸収時のMarangoni不安定性に関する理論的考察

反応吸収時の界面攪乱の原因であるMarangoni効果の発生機構について考察し、“吸収液の表面張力を増大させる反応生成物によるMarangoni効果”が最も一般的であることを示した。更に、この機構によって液層内に対流が発生する条件を線型安定性理論から求めた。解析は、その内部で擬1次反応吸収 $A \xrightarrow{k} nP$ が起きている一様厚さ d の液層について行った。その結果、液層の安定性はMarangoni数 $M_R = (d\sigma/dC_p) \cdot C_{pi}^0 d / \mu D_p$ （ここで C_{pi} は反応生成物の界面濃度）で表わされることを示し

た。臨界Marangoni数 M_{Rc} の値は被吸収ガスと反応生成物の拡散係数の比 $L = D_p/D_A$ と無次元反応速度定数 $\gamma = d \sqrt{k/D_A}$ とによって図2のように変化する。

5・3 反応吸収時の界面攪乱発生と反応吸収速度

シクロヘキシルアミンの水溶液およびメタノール溶液は炭酸ガスを吸収すると表面張力を増大させる。一方トルエン溶液では炭酸ガスを吸収しても表面張力は変化しない。5・2での考察

から、シクロヘキシルアミンの水およびメタノール溶液で炭酸ガスを吸収する時には界面攪乱が発生し、トルエン溶液による吸収時には界面攪乱は発生しないと予測される。液柱塔および攪拌槽を用いた吸収実験の結果はこの予測の通りであった。トルエン溶液の場合、吸収速度は反応吸収理論に従う。水およびメタノール溶液の場合の吸収速度は理論値よりも大きな値を示し、界面攪乱が発生していることを示した。吸収速度促進効果を表わすために、有効拡散係数の概念を導入し、有効拡散係数とシクロヘキシルアミン濃度との関係を求めた。

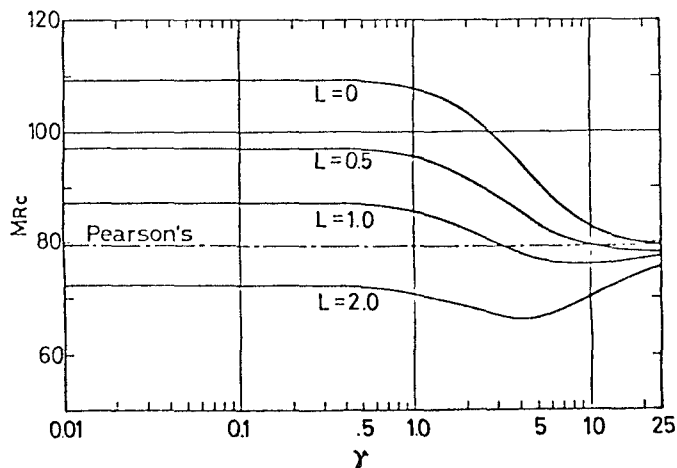


図2 反応吸収時のMarangoni不安定性の発生条件

第6章 総括

本章は本論文の各章における結果を簡潔にまとめたものである。

これまで系統的な研究があまり行われず未知な点が数多く残されていた二流体相間の輸送現象

に伴う界面攪乱に関する基礎的研究を行った。本研究では、液々抽出時に出現する界面攪乱現象、気液系物質移動時の界面攪乱現象および反応吸収時の界面攪乱現象についてそれぞれ理論、実験両面から系統的な検討を行った。その結果、種々な状況下で発生する界面攪乱現象の発生機構を説明し、さらに発生条件および物質移動速度促進効果を一般的に推算することが可能となった。これにより、これまでもっぱら特異な偶発的現象として取扱われていた界面攪乱現象を定量的に取扱える現象として位置づけた。

審 査 結 果 の 要 旨

二流体相間の物質移動現象は化学工業における分離装置の基本過程であり、その物質移動速度を正しく知ることが望まれる。しかし流体－流体界面はその可動性のため固体－流体界面の物質移動に比してより複雑な問題が付随する。なかでも界面攪乱と呼ばれる界面近傍の微小な対流運動は物質移動速度を著しく増大させる効果を持つ点から注目される。しかしこの現象は拡散、流動と界面化学的要素とが絡んだ複合事象であるため、これまで工学的見地から系統的な研究はほとんどなされていない。

本論文は、種々の状況下で発生する界面攪乱現象の発生機構の解明と、発生条件および発生に伴う物質移動促進効果の定量的表現法を確立することを目的として、理論、実験両面から解析した結果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論で本研究の目的を、また第2章は本研究に関連する既往の研究をそれぞれ述べたものである。

第3章は、界面張力分布（マランゴニ効果）と浮力（レイリー効果）とが、対流の駆動源として同時に作用する時の、水平二液層内での対流発生条件を理論的ならびに実験的に解析した結果を述べたものである。すなわち有限深さの水平二液層内の対流発生条件を線型安定理論により解き、レイリー効果が対流発生に重要な影響を及ぼしていることを示し、既往の理論の欠陥を解決している。

第4章は、気液界面を界面活性溶質が移動する時に生じる界面攪乱現象を実験的ならびに理論的に解析した結果を述べたものである。すなわち、酸素をトレーサとして用いる実験法により、層流および乱流気液接触装置内での液側物質移動係数の挙動を調べ、その結果から攪乱の発生条件、移動促進効果を推算する相関式および線図を提案している。

第5章は、反応吸収時の界面攪乱現象について実験ならびに理論的に解析した結果を述べたものである。すなわち、反応吸収時の液相内の様相を光学的に観察し、反応吸収時の界面攪乱の実体を明らかにするとともに、擬1次反応吸収を行いつつある液相内で、マランゴニ効果による対流が発生する条件を線型安定理論にもとづいて解析し、諸因子の影響を明らかにしている。この解析の妥当性は反応吸収実験によって確かめられている。

第6章は、総括である。

以上要するに、本論文は種々の状況下で発生する界面攪乱現象を理論および実験の両面から解析し、従来不明の点の多かった界面攪乱現象を工学的検討の対象とすることを可能にして、物質移動装置の設計上重要な知見を提供しており、化学工業ならびに化学工学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。